

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-267333
(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/107
G03G 15/08

(21)Application number : 11-067458 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 12.03.1999 (72)Inventor : TSUCHIMOTO TATSURO
ISHIYAMA MASAOKI
NAGASE KOICHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER, IMAGE FORMING DEVICE AND METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic toner capable of suppressing the lowering of print density even in continuous printing.

SOLUTION: Fine silica particles are stuck to the surfaces of toner particles containing at least a colorant and a bonding resin to obtain the objective electrophotographic toner having 40-70% silica sticking power represented by $(W1/W0) \times 100(\%)$ (where W1 is the amount of fine silica particles sticking to the toner when an aqueous solution containing the toner is subjected to ultrasonic treatment at 180 W and 20 kHz and W0 is the amount of fine silica particles sticking to the toner before the ultrasonic treatment) and a silica increase index of 1.5-10 represented by $(R1/R0/Ct) \times 100(\%)$ (where R1 is the amount of fine silica particles in a developer containing the toner and a magnetic carrier after continuous printing using the developer with the consumption of Ct (kg) toner and R0 is the amount of fine toner particles in the developer before the continuous printing).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-267333

(P2000-267333A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08	3 7 5
	9/107		9/10	3 3 1
	15/08		15/08	5 0 7 L
	5 0 7			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-67458

(22)出願日 平成11年3月12日(1999.3.12)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 土本 達郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 石山 雅章

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 100090022

弁理士 長門 侃二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー、電子写真用現像剤、並びに画像形成装置及び方法

(57)【要約】

【課題】 連続印刷を行っても印字濃度の低下を抑制できる電子写真用トナー、電子写真用現像剤、並びにこれらを用いた画像形成装置及び方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナー粒子の表面にシリカ微粒子が付着して成り、 $(W_1/W_0) \times 100 (\%)$ (但し、 W_1 : トナーを含む水溶液を180W、20KHzで超音波処理したときにトナーに付着しているシリカ微粒子量、 W_0 : 超音波処理前のトナーに付着しているシリカ微粒子量) で表されるシリカ付着力が40~70%であり、かつ、 $(R_1/R_0/Ct) \times 100 (\%)$ (但し、 R_1 : トナーと磁性キャリアを含む現像剤を用い、トナーをCt(kg)消費して連続印刷を行った後の現像剤中のシリカ微粒子量、 R_0 : 連続印刷を行う前の現像剤中のシリカ微粒子量) で表されるシリカ増加指標が1.5~1.0である電子写真用トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナー粒子の表面にシリカ微粒子が付着して成る電子写真用トナーであって、次式：

$$(W_1/W_0) \times 100 (\%)$$

(但し、 W_1 ：前記トナーを含む界面活性剤水溶液を出カ 180W、共振周波数 20KHz の条件で 5 分間超音波処理したときにトナーに付着しているシリカ微粒子量、 W_0 ：超音波処理を行う前のトナーに付着しているシリカ微粒子量) で表されるシリカ付着力が 40~70 10 %であり、かつ、次式：

$$(R_1/R_0/Ct) \times 100 (\%)$$

(但し、 R_1 ：前記トナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を用いて、前記トナーを Ct (kg) 消費して連続印刷を行った後の現像剤中のシリカ微粒子量、 R_0 ：連続印刷を行う前の現像剤中のシリカ微粒子量、 Ct ：連続印刷により消費されたトナーの重量 (kg)) で表されるシリカ増加指標が 1.5~10であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の電子写真用トナーと、 20 少なくとも磁性体及び結着樹脂を含む磁性キャリアを含んでなる電子写真用現像剤。

【請求項 3】 その表面に静電潜像が形成される感光体と、
現像ロールが内設され、磁性トナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を収容するとともに、前記現像ロールを介して前記感光体の表面に前記磁性トナーを供給する現像装置と、
前記静電潜像上に転写されたトナーを記録媒体に転写する転写手段と、
前記記録媒体に転写されたトナーを定着する定着手段とを備え、
前記現像剤は、請求項 2 に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 4】 現像ロールにトナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を付着させ、そのうち前記トナーを感光体表面に形成された静電潜像上に転写し、
前記静電潜像上に転写されたトナーを記録媒体に転写し、

前記記録媒体に転写されたトナーを定着する画像形成方法であって、
前記現像剤は、請求項 2 に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真等の画像形成に用いられる電子写真用トナー、電子写真用現像剤、並びにこれらを用いた画像形成装置及び方法に関する。

【0002】

2

【従来の技術】一般に、乾式電子写真法において、静電潜像を現像して画像を形成する方法として、トナー及びキャリアを用いる二成分現像法、及びトナーのみを用いる一成分現像法が知られている。このうち、二成分現像法は、画像形成の高速化やカラー化の点で有利とされ、OCR やバーコード印刷等の業務用の印刷用途に適している。

【0003】この二成分現像法は、摩擦帯電されたトナーとキャリアから成る現像剤を現像ロール上に吸着させた後、帯電したトナーを感光ドラム上の静電潜像に転写することによって現像を行うものである。ここで、キャリアの物理的特性の相違により、二成分現像法はさらに、鉄粉等の磁性キャリアを用いる磁気ブラシ方式と、ガラスビーズ等の非磁性キャリアを用いるカスケード方式に分けられるが、現在では磁気ブラシ方式が主流となっている。

【0004】磁気ブラシ方式は、磁性を有する現像ロールを用い、磁力によってキャリア (及びこれと帯電するトナー) を吸引させ、さらに現像ロールが形成する磁力線の上にトナーとキャリアを穂立ちさせ (磁気ブラシ現象)、この穂を上記感光ドラムに接触又は接近させることにより、静電潜像上にトナーを転写させる。この場合、キャリアの磁性が強過ぎて穂が硬くなると、印字品質の低下や感光ドラムの摩耗が生じるため、最近では鉄粉に比べて磁気力を低減した樹脂製キャリアが提案されている (特開平 10-10788 号公報参照)。この樹脂製キャリアは、結着樹脂中に磁性体を分散させることにより、所定の磁性を備えたものである。

【0005】また、上記二成分現像法に用いるトナーとしては、従来から非磁性のトナーが用いられている。また、近年では、現像ロールからのトナーの飛散防止等の観点から、磁性トナーも用いられるようになってきている。そして、これらのトナーは、記録紙上で所定の温度で融着する樹脂に適宜着色剤等を配合して製造されている。

【0006】ところで、上記したトナーを現像ロールや感光体へ適切に移行させ、画像形成を円滑に行うためには、トナーの流動性に優れていることが必要であり、このような点から、トナー粒子の表面に流動性の優れたシリカ等の無機微粒子を付着させることがなされている。この場合、上記した無機微粒子が付着したトナーを用いて連続印刷を行うと、この微粒子がトナーから遊離して感光体ドラムに付着し、黒点状の画像欠陥が発生する可能性がある。このようなことから、トナー粒子への無機微粒子の付着力を向上させる技術が提案されている (特開昭 63-85756 号公報、特開昭 63-13936 号公報、特開平 3-293676 号公報)。ただし、付着力が強すぎる場合には、無機微粒子がトナー粒子に埋め込まれてトナーの流動性が低下するという問題も生じる。

50 【0007】そこで、特開平 6-282097 号公報に

は、上記付着力を適切な範囲に規定して、黒点状の画像欠陥とトナーの流動性をともに解決した技術が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、OCRやバーコード印刷等の業務用の印刷においては、極めて高速で印刷が行われ、かつ大量の印刷物が連続的に印刷されており、過酷な印刷条件となっている。そのため、上記した技術を用いても、なお、画像欠陥の抑制は不充分であり、連続印刷の実現の妨げとなっていた。

【0009】特に、その原因は不明であるが、無機微粒子の付着力が弱すぎる場合のみならず、付着力が強すぎた場合であっても、連続印刷後に印字濃度（光学濃度、OD）が低下するという欠陥が生じている。そして、上記従来技術のように、単に無機微粒子の付着力を規定しただけでは、このような印字濃度の低下を抑制することはできなかった。

【0010】本発明は、電子写真用現像剤を用いた画像形成における上記した問題を解決し、連続印刷を行った後においても流動性や帯電性が変動することなく、印字濃度の低下を抑制できる電子写真用トナー、電子写真用現像剤、並びにこれらを用いた画像形成装置及び方法の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】以下、本発明において、「トナー」は、トナー粒子の表面に後述する無機微粒子を付着させたものをいい、「(磁性)キャリア」は、キャリア粒子それ自体、またはキャリア粒子の表面に後述する無機微粒子を付着させたものをいう。本発明は、トナー粒子に付着したシリカ微粒子の特性として、詳しくは後述するシリカ付着力及びシリカ増加量を適切な値に規定し、二成分系現像剤におけるトナーからの無機微粒子の脱離の防止を図って、連続印刷に伴う現像剤中の無機微粒子濃度の変動を抑制すること、ひいては、連続印刷に伴う現像剤の流動性や帯電性の変動を防止することを技術思想とする。

【0012】上記した目的を達成するために、請求項1記載の本発明においては、少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナー粒子の表面にシリカ微粒子が付着して成る電子写真用トナーであって、次式：

$$(W_1/W_0) \times 100 (\%)$$

(但し、 W_1 ：前記トナーを含む界面活性剤水溶液を出力180W、共振周波数20KHzの条件で5分間超音波処理したときにトナーに付着しているシリカ微粒子量、 W_0 ：超音波処理を行う前のトナーに付着しているシリカ微粒子量)で表されるシリカ付着力が40～70%であり、かつ、次式：

$$(R_1/R_0/Ct) \times 100 (\%)$$

(但し、 R_1 ：前記トナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を用いて、前記トナーを Ct (kg)消費して連

続印刷を行った後の現像剤中のシリカ微粒子量、 R_0 ：連続印刷を行う前の現像剤中のシリカ微粒子量、 Ct ：連続印刷により消費されたトナーの重量(kg))で表されるシリカ増加指標が1.5～10であることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0013】また、請求項2記載の本発明においては、請求項1に記載の電子写真用トナーと、少なくとも磁性体及び結着樹脂を含む磁性キャリアを含んでなる電子写真用現像剤が提供される。請求項3記載の本発明においては、その表面に静電潜像が形成される感光体と、現像ロールが内设され、磁性トナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を収容するとともに、前記現像ロールを介して前記感光体の表面に前記磁性トナーを供給する現像装置と、前記静電潜像上に転写されたトナーを記録媒体に転写する転写手段と、前記記録媒体に転写されたトナーを定着する定着手段とを備え、前記現像剤は、請求項2に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成装置が提供される。

【0014】さらに、請求項4記載の本発明においては、現像ロールにトナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を付着させ、そのうち前記トナーを感光体表面に形成された静電潜像上に転写し、前記静電潜像上に転写されたトナーを記録媒体に転写し、前記記録媒体に転写されたトナーを定着する画像形成方法であって、前記現像剤は、請求項2に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に係る電子写真用トナーは、少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナー粒子の表面に無機微粒子が付着して構成されている。トナー粒子は、詳しくは後述する着色剤及び結着樹脂を含んでいればよく、さらに適宜磁性体、荷電制御剤、及びワックス等が配合されていてもよい。この場合、上記トナー粒子の重量平均粒径は8～14 μ mとなっていることが好ましい。粒径が8 μ m未満であると、流動性が低下して画像品質の低下を招くとともに、トナー粒子同士が二次結合してブロッキングを生じ、融着しやすくなったり、保存性が低下するからである。また、14 μ mを超えると画像の解像度が低下する可能性があるからである。好ましくは、重量平均粒径が10～13 μ mであるのがよい。

【0016】着色剤としては、例えば、鉄黒、磁性体微粒子等の無機顔料、カーボンブラック、あるいは有彩色の染料及び有機顔料等を用いることができる。又、黒色着色剤としては、上記した無機顔料とカーボンブラックの混合物を用いることもできる。カーボンブラックとしては、モナーク(品番：120、280、430、460、700、800、880、900、1000、1100、1300、1400)、ブラックパールズ(品番：130、280、430、460、480、70

0、800、880、900、1000、1100、1300、1400、L)、バルカン(品番:9A32、P、XC72R、CX72、9A32)、リーガル(品番:99、99R、250、250R、330、330R、400、400R、415、415R、500R、660、660R)、モーガルL、エルフテックス8、エルフテックスペツレツ115(以上、キャボット社製)、ラーベン(品番:14、16、22、410、420、430、450、500、760、780、790、850、890、890H、1000、1020、1035、1040、1060、1170、1200、1250、1255、1500、2000、3500、5000、5250、5750、7000、8250イルビーズ、H20、C)、コンダクテックス(品番:900、975、1150、SC)、セバカーブMT(以上、コロンビアケミカル社製)、#2400B、#2350、#2300、#2200B、#1000、#950、#900、#850、MCF88、MA600、MA100、MA7、MA8、MA11、#50、#52、#45、#44、#40、#33、#32、#30、CF9、#20B、#10B、#5B、#4000(以上、三菱化学社製)等を用いることができる。また、有彩色の染料又は顔料としては、例えば、キナクリドン系やローダミン系の赤色色材、銅フタロシアニン系やトリフェニルメタン系の青色色材、及びベンジジン系の黄色色材を用いることができる。

【0017】なお、着色剤は、トナー粒子100重量部に対して、好ましくは2~50重量部、より好ましくは4~40重量部配合されているのがよい。50重量部を超えると定着性、帯電性が低下し、2重量部未満であると画像の隠蔽力が低下する可能性があるからである。結着樹脂としては、例えばポリスチレンホモポリマ、スチレン-イソブチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-nブチルメタクリレート共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等のスチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリnブチルメタクリレート、ポリグリシジルメタクリレート等のアクリル系ホモポリマ又は共重合体、ポリエチレンテレフタレート、フマル酸/エーテル化ジフェノール系ポリエステル、多価アルコール及び/又は多価カルボン酸による架橋ポリエステル等のポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等を用いることができる。

【0018】特に、トナーを定着する際の熱分解による臭気を低減する観点から、ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。この場合、上記ポリエステル樹脂のガラス転移温度は55~70℃、酸価は1~30mg KOH/gであることが好ましい。ガラス転移温度が55℃未満であるとトナーの保存性が低下し、70℃を超えると

定着性が低下する可能性があるからである。また、酸価が30mgを超えると樹脂の負帯電性が大きくなり過ぎ、1mg未満であると空気中の湿度によって樹脂の帯電性が変化し、いずれにしてもトナーの荷電制御が困難になる可能性があるからである。2種類以上のポリエステル樹脂を用いる場合には、樹脂混合物の特性が上記の値になっていけばよい。

【0019】なお、結着樹脂は、上述したトナー粒子100重量部に対して、好ましくは50~95重量部、より好ましくは60~90重量部配合されているのがよい。95重量部を超えると着色剤、荷電制御剤、ワックス等の他の成分が相対的に少なくなつて画像の隠蔽力や帯電特性が低下し、50重量部未満であると定着性が低下する可能性があるからである。

【0020】さらに、上記した着色剤及び結着樹脂に加えて、適宜磁性体、荷電制御剤、あるいはワックス等をトナー粒子に配合してもよい。特に、磁性体を含有させてトナーとした場合には、高速印刷や連続印刷を行つても現像ロールからのトナーの飛散が少なくなり、画像品質も向上するので好ましい。磁性体としては、感磁性を示す材料であればよく、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等の金属、四三酸化鉄、三三酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化チタン、フェライト等の金属酸化物を用いることができる。具体的な商品名としては、MG-MK、MG-RF、A、MG-SH、MG-Z、MG-WF、MG-WM、MG-WL(以上、三井金属工業社製)、MTS-005HD、MTH-009、EPT-305、EPT-500、EPT-1000、EPT-1001、EPT-1001H、EPT-1002、MTO-021、EPT-L1000、MAT-305、MAT-305HD、MAT-222、MAT-222HD、MAT-740、MAT-230(以上、戸田工業社製)、KBC-100シリーズ、KBC-200シリーズ、KBF-75シリーズ、KBF-100シリーズ、KBN-400シリーズ(以上、関東電化工業社製)等を用いることができる。

【0021】また、磁性体の平均粒径は、好ましくは0.05~5 μ m、より好ましくは0.1~3 μ mとするのがよい。平均粒径が5 μ mを超えると、上記結着樹脂との混練の際に負荷がかかり過ぎて樹脂への均一分散が困難になり、平均粒径が0.05 μ m未満であると、磁性粉が二次凝集して樹脂中に分散しにくくなる可能性が生じるからである。

【0022】なお、磁性体は、トナー粒子に対して、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~40重量%の割合で混合されているのがよい。50重量%を超えると相対的にトナー中の樹脂分が少なくなつて定着性が不良となり、5重量%未満であると磁性が弱くなる可能性があるからである。そして、荷電制御剤としては、感光体に帯電される電荷の正負に応じて適宜正又は負の

荷電制御剤を用いればよい。負の荷電制御剤としては、例えば電子供与性の官能基を持つ樹脂又は化合物、アゾ染料や有機酸の金属錯体を用いることができる。具体的には、ボントロン（品番：S-31、S-32、S-34、S-36、S-37、S-39、S-40、S-44、E-81、E-82、E-84、E-86、E-88、A、1-A、2-A、3-A）（以上、オリエント化学工業社製）、カヤチャージ（品番：N-1、N-2）、カヤセットブラック（品番：T-2、004）（以上、日本化薬社製）、アイゼンスピロンブラック（T-37、T-77、T-95、TRH、TNS-2）（以上、保土谷化学工業社製）、FCA-1001-N、FCA-1001-NB、FCA-1001-NZ、（以上、藤倉化成社製）等を用いることができる。また、正の荷電制御剤としては、例えばニグロシン染料等の塩基性化合物、4級アンモニウム塩等のカチオン性化合物、高級脂肪酸の金属塩等を用いることができる。具体的には、ボントロン（品番：N-01、N-02、N-03、N-04、N-05、N-07、N-09、N-10、N-11、N-13、P-51、P-52、AFP-B）（以上、オリエント化学工業社製）、TP-302、TP-415、TP-4040（以上、保土谷化学工業社製）、コピーブルーPR、コピーチャージ（品番：PX-VP-435、NX-VP-434）（以上、ヘキスト社製）、FCA（品番：201、201-B-1、201-B-2、201-B-3、201-PB、201-PZ、301）（以上、藤倉化成社製）、PLZ（品番：1001、2001、6001、7001）（以上、四国化成工業社製）等を用いることができる。

【0023】ワックスとしては、例えば、ライスワックス、キャンドリラワックス、カルナウバワックス、ラノリン等の動物・植物ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油ワックス、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリエチレン共重合体、ポリプロピレン、ポリプロピレン共重合体、酸価変性型ポリエチレン、酸変性型ポリエチレン、芳香族モノマによるグラフト変性型ポリエチレン、熱分解型低密度ポリエチレン、熱分解型ポリプロピレン等のオレフィン系ワックス等を用いることができる。具体的には、HNP（品番：1、3、9、10、11、12）、SP（品番：0145、1035、3040、3035、0110）、Hi-Mic（品番：2095、1080、3080、1070、2065、1045、2045）、POLYCOAT（品番：1025、1455、2255、3030、3155）、NEOPALAX（品番：2545、3240）、PALVAX（品番：1230、1335、1430）、CAR TOWAX-3025、BONTEX（品番：0011、2266）、S-0750、OX（品番：261B

N、0550、2251、1949）、NSP-8070、NPS（品番：L-70、6010、9210）、HAD（品番：5080、5670）、WEISSEN-0453、JP-1500、LUVAX（品番：1266、2191、1151、0321）、EMUSTAR（品番：0001、042X、0135、0136、0164、358）（以上、日本製蠟社製）、ハイワックス（品番：800P、400P、200p、100P、720P、410P、420P、320P、210P、220P、110P、405MP、310MP、320MP、210MP、220MP、4051E、4052E、4202E、1105A、2203A、1120H、1140H、1160H、NL100、NL200、NL500、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805）（以上、三井石油化学工業社製）等を用いることができる。

【0024】上記したトナー粒子を製造する方法としては、例えば、結着樹脂の軟化点以上の温度で、着色剤、結着樹脂、及び適宜磁性体、荷電制御剤、ワックス等の混合物を熔融混練すればよく、混練装置としては、二軸混練押し機や加圧ニーダ等を用いることができる。さらに、得られたトナー粒子に所定の流動性向上剤やクリーニング剤、滑剤等を付着（外添）させてもよく、後述する混合機を用いてこれらを混合すればよい。

【0025】なお、結着樹脂としてポリエステル系樹脂を用いる場合、ポリエステル系樹脂は、例えば、有機金属化合物、金属酸化物及び非金属酸化物から選ばれる1以上の化合物の存在下又は上記化合物が存在しない状態で、ジ及び／又はポリカルボン酸成分と、ジ及び／又はポリオール成分を、不活性ガス雰囲気中で130～280℃の温度で縮合重合して製造することができる。この際、重合の任意の段階で減圧条件として製造してもよい。

【0026】ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、 α -アルキル（又はアルケニル）コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、又はこれらの無水物、あるいは炭素数1～4の低級アルキルエステルを用いることができる。好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、及びこれらの酸と炭素数1～4の低級アルコールから成る低級アルキルエステルを用いるのがよく、さらにこれらが酸成分に対して80モル%以上を占めることが好ましい。

【0027】また、ポリカルボン酸成分としては、1、2、4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1、3、5-ベンゼントリカルボン酸（トリメシン酸）、又はこれらの無水物、あるいは炭素数1～4の低級アルキルエステルを用いることができる。ジオール成

分としては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ビスフェノールA等のビスフェノール類を用いることができる。このうち、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が好ましく用いられ、さらにこれがジオール成分に対して80モル%以上を占めることが好ましい。

【0028】ポリオール成分としては、例えばソルビトール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンを用いることができる。次に、上記したトナー粒子の表面に付着させるシリカ微粒子について説明する。このシリカ微粒子は、トナーの流動性を向上させ、トナー同士の融着を抑制する機能を有するものであり、トナー粒子の表面を均一に覆っていることが好ましい。

【0029】このような点から、シリカ微粒子の個数平均粒径は5~30nmになっていることが好ましい。粒径が5nm未満であるとシリカ微粒子同士が凝集してトナー粒子と適当に混合することが難しくなり、粒径が30nmを超えるとトナー粒子の表面を均一に覆うことができず、トナーの流動性が向上しなくなる可能性があるからである。

【0030】また、シリカ微粒子は前記トナー粒子に対して0.3~1.0重量%の付着割合で付着されていることが好ましい。シリカ微粒子の付着割合が0.3重量%未満であるとトナーの流動性の向上効果が不充分となり、1.0重量%を超えてもトナーの流動性の向上効果が飽和する可能性があるからである。このようなシリカ微粒子としては、特に、疎水処理されたシリカ微粒子を用いることが好ましい。

【0031】なお、シリカ微粒子の代わりに、他の無機微粒子、例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粒子を用いることもできる。具体的には、酸化チタン微粒子として、KA-100、KR-310、KA-TG（以上、チタン工業社製）、チタニウムオキサイドP25（日本アエロジル社製）等を用いることができる。また、シリカ微粒子としては、アエロジル(品番: 130、200V、200CF、300、300CF、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK84、RX200、RY200、R972、R974、R976、R805、R811、R812、T805、R202、VT222、RX170、RXC、RA200、RA200H、RA200HS、RM50、RY200、REA200)（以上、日本アエロジル社製）、HDK(品番: H20、H2000、H3004、H2000/4、H2050EP、H2015

EP、H3050EP、KHD50)、HVK2150（以上、ワッカーケミカル社製）、カボジル(品番: L-90、LM-130、LM-150、M-5、PTG、MS-55、H-5、HS-5、EH-5、LM-150D、M-7D、MS-75D、TS-720、TS-610、TS-530)（以上、キャボット社製）等を用いることができる。酸化アルミニウム微粒子としては、アルミニウムオキサイドC（日本アエロジル社製）等を用いることができる。

【0032】そして、上記シリカ微粒子をトナー粒子の表面に付着させるには、両者を混合すればよく、例えばヘンシェルミキサ、マイクロスピードミキサ、スーパーミキサ、ホモジェナイザ等の公知の混合機を用いて、無機微粒子とトナー粒子を混合すればよい。このようにして得られたトナーは、次式：

$$(W_1/W_0) \times 100 (\%)$$

（但し、 W_1 ：前記トナーを含む界面活性剤水溶液を出力180W、共振周波数20KHzの条件で5分間超音波処理したときにトナーに付着しているシリカ微粒子量、 W_0 ：超音波処理を行う前のトナーに付着しているシリカ微粒子量）で表されるシリカ付着力が40~70%であることが必要である。上記水溶液として、トリトン水溶液（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル水溶液）を用いることができる。また、シリカ微粒子量は、例えば、超音波処理後の溶液を適宜遠心分離した後、沈殿物（試料）を洗浄・乾燥した後、試料中のSi量を蛍光X線分析法により定量することができる。

【0033】シリカ付着力を上記した範囲に規定した理由は、付着力が40%未満であると、トナーからシリカが脱離して現像タンク内に蓄積し、トナーの表面を覆ってその帯電性を不安定にし、印字濃度が低下するからである。また70%を超えた場合、理由は定かではないが現像剤中のシリカ量は著しく増加しないにもかかわらず、連続印刷によりトナーの帯電量が不安定になり、印字濃度の低下等が生じるからである。

【0034】そして、上記トナーは、次式：

$$(R_1/R_0/Ct) \times 100 (\%)$$

（但し、 R_1 ：前記トナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を用いて、前記トナーを Ct (kg) 消費して連続印刷を行った後の現像剤中のシリカ微粒子量、 R_0 ：連続印刷を行う前の現像剤中のシリカ微粒子量、 Ct ：連続印刷により消費されたトナーの重量 (kg)）で表されるシリカ増加指標が1.5~10であることが必要である。

【0035】シリカ増加指標を上記した範囲に規定した理由は、シリカ増加指標が1.5未満の場合、連続印刷により現像剤中のシリカ量が減少してトナーの帯電量が不安定になり、印字濃度が低下するからであり、10を超えると、現像剤中のシリカ濃度が増加してトナーの帯電量が不安定になり、連続印刷により印字濃度が著しく

低下するからである。

【0036】ここで、本発明のトナーとともに用いられる磁性キャリアは、少なくとも磁性体及び結着樹脂を含んだキャリア粒子から成っていればよく、さらに、適宜荷電制御剤やワックス等をキャリア粒子に配合してもよい。また該キャリア粒子の表面に無機微粒子を付着させてもよい。磁性体、結着樹脂、無機微粒子、荷電制御剤及びワックスとしては、例えば上述のトナーの製造に用いたものを用いることができる。

【0037】磁性キャリアを構成するキャリア粒子の体積平均粒径は特に限定されず、トナーの大きさに応じて所定の摩擦帯電を生じさせるものであればよいが、例えば $40 \sim 70 \mu\text{m}$ となっているのが好ましい。またキャリア粒子の表面に無機微粒子を付着させる場合、無機微粒子はキャリア粒子に対して $0.05 \sim 2.0$ 重量%の付着割合で付着されているのがよい。付着割合をこのように規定した理由は、トナーの場合と同様である。

【0038】次に、本発明の画像形成装置の実施形態の一例を図1を参照して説明する。図1において、画像形成装置は、感光体ドラム2、現像ロール4a、現像ロール4aが内設される現像装置4、転写手段6及び定着手段8とを備え、現像装置4の内部には電子写真用現像剤（トナー及び磁性キャリア）10が收容されている。

【0039】感光体ドラム2は、表面にOPC（有機光導電体）から成る感光体が形成された円筒状に構成され、その上方には帯電器24が対向して配置されている。そして、感光体ドラム2の外周に沿って帯電器24の右側に、露光装置26、及び現像ロール4aが順に配置され、同様に帯電器24の左側に、除電ランプ42、クリーナ28及び副帯電器40が順に配置されている。また、感光体ドラム2の下面には記録媒体（記録紙）30が対向し、記録媒体30はその下方にそれぞれ配設される搬送手段50、51によって、図示右から左へ水平移動可能になっている。なお、トラクタ50は感光体ドラム2の右側に、搬送ローラ51は感光体ドラム2の左側にそれぞれ配設される。

【0040】磁性を有する現像ロール4aは、側面が一部開口する箱形の現像装置4に内設され、該開口からわずかに突出している。現像ロール4aは、円筒状の非磁性のスリーブロールにマグネットロールが同軸的に内挿されて成り、スリーブロールとマグネットロールはそれぞれ逆回転している。なお、前記開口には現像ロール4aの軸に平行にドクターブレード22が配設され、現像ロール4aの外面にドクターブレード22が当接している。また、現像装置4に收容された電子写真用現像剤10は、現像ロール4aの外面に接しながらこのロールに供給されている。そして、電子写真用現像剤10は、本発明の請求項1又は2に記載のトナー及び磁性キャリアから成っている。

【0041】転写手段6は、転写帯電器6aとこの左側

に並設される分離帯電器6bから成り、記録媒体30を介して感光体ドラム2の下面に対向して配置されている。定着手段8は、記録媒体30を介して搬送ローラ51の上面に対向して配置されている。そして、定着手段8は、遮光板8aとこの左側に並設される反射板8bを備え、反射板8bの内部にはキセノンを用いたフラッシュランプ8cが配置されている。

【0042】次に、画像形成方法について説明する。まず、正極性の帯電器24によって、感光体ドラム2の表面を一樣に正に帯電した後、この表面にLEDアレイ26により画像情報に基づいた露光が行われ、感光体ドラム2の表面に静電潜像が形成される。次いで、感光体ドラム2と現像ロール4aの相対回転によって感光体ドラム2にトナーが搬送され、現像が行われる。ここで、トナーは、現像装置4のバイアス電圧によって正に帯電し、このトナーと磁性キャリアから成る現像剤10はキャリアの磁力によって現像ロール4aの外面に付着する。付着した現像剤10の層厚は、適宜ドクターブレード22によって所定の値に調整され、現像剤の量が規定される。そして、現像ロール4aの回転に伴って現像剤10は感光体ドラム2に搬送され、静電潜像上にトナー10aが転写される。なお、現像剤10は現像ロール4aが形成する磁力線に穂立ちし（磁気ブラシ現象）、この穂が現像ロール4aと感光体ドラム2の隙間を超えて感光体ドラム2の表面に接触するようになっている。

【0043】そして、静電潜像上に転写されたトナー10aは、負に帯電した転写帯電器6aによって記録媒体30に転写され、引続き、交番電圧を印加する分離帯電器6bによって、記録媒体30の電荷が除去される。そして、記録媒体30は定着手段8の直下に水平移動し、フラッシュランプ8cから照射されるフラッシュ光の輻射熱によってトナー10aが加熱熔融されて記録媒体30に定着され、画像形成が終了する。

【0044】一方、トナーを記録媒体30に転写した後、感光体ドラム2は、適宜副帯電器40によって帯電され、クリーナ28に対向する位置まで回転する。クリーナ28は、負に帯電した導電性ブラシから成り、感光体ドラム2の表面に残ったトナーはクリーナ28に吸着除去される。さらに、除電ランプ42によって感光体ドラム2の表面に残留した電荷が除去される。

【0045】なお、この実施形態においては、正帯電型の感光体を用いたが、負帯電型のものを用いてもよく、この場合は、帯電装置、転写手段及びクリーナを上述した態様と逆の極性とすればよい。また、感光体としては、上述したOPCの他に、セレン等の無機材料を用いてもよく、露光装置としては、レーザービームを用いてもよい。また、現像ロールに付着した電子写真用現像剤の層厚を調整する手段としては、上述したドクターブレードの他にロール等を用いてもよい。

【0046】さらに、定着手段に用いるフラッシュラン

ブとしては、上述したキセノンランプの他に、ネオン、アルゴン、クリプトン等のランプを用いることもできる。又、定着手段として熱ロール等を用いることもできる。そして、クリーナとしてゴム等のブレードを用いてもよい。

【0047】

【実施例】実施例 1～7、比較例 1～4

1. トナー粒子の製造

表 1 に示す、ポリエステル樹脂 A (“タフトン TTR-2”：花王(株)社製)、ポリエステル樹脂 B (“タフトン TTR-5”：花王(株)社製)、磁性体 (EPT-1000、戸田工業社製)、着色剤 (“リーガル” 330R、キャボット社製のカーボンブラック)、荷電制御剤 (“ボントロン” N-01、オリエント化学社製のニグロシン系荷電制御剤)、及びワックス (“ハイワックス

405MP”、三井石油化学工業社製のポリエチレンワックス)を表記した割合で混合し、2軸押出機 (PCM-30：池貝社製)を用いて熔融混練した後、ジェットミル粉砕機 (PJM-100：日本ニューマチック工業社製)により粉砕し、さらに風力分級機 (A-12：アルピネ社製)で分級して、表 1 に示す重量平均粒径のトナー粒子を得た。

【0048】このトナー粒子の重量平均粒径は、以下のようにして測定した。まず、試料 5mg を所定の界面活性剤 20mL に添加して、この溶液を超音波分散機で 15 秒間分散させた後、該溶液を 100μm のアパーチャーチューブを有する粒度測定器 (コールターマルチサイザー II：コールター社製)に導入して測定した。

【0049】

【表 1】

		トナ-1	トナ-2	トナ-3	トナ-4	トナ-5	トナ-6	トナ-7	トナ-8	トナ-9	トナ-10
粒子成分 (重量%)	ポリエステル樹脂 A	50	50	50	60	60	60	50	50	50	50
	ポリエステル樹脂 B	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	磁性体	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	着色剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	荷電制御剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
トナ-粒子の重量平均粒径 (μm)		12	12	12	10	10	8.5	12	12	8.0	13

【0050】2. トナーの製造

上記トナー粒子に表 2 に示す各シリカ微粒子 (日本アエロジル社製)を混合して、本発明のトナーを製造した。シリカ微粒子の混合作業は以下のようにして行った。まず、第 1 工程として、スーパーミキサ (SMV-20：カワタ社製)を用い、表記した混合条件 (ミキサの撹拌羽根の回転数 (rpm)、及び撹拌時間 (分)で規定)で、かつ上記トナー粒子に対して表記した混合割合でシリカ微粒子を混合することにより、トナー粒子とシリカ微粒子の混合物を得た。なお、混合物中にはトナー粒子に付着していない過剰量のシリカ微粒子が残った。

【0051】次に、第 2 工程として、所定の混合条件下、この混合物に対して所定量のトナー粒子を新たに添加・混合し、表記した付着割合でトナー粒子の表面にシリカ微粒子が付着されたトナーを得た。このトナーのシリカ付着力は、以下のようにして求めた。まず、試料 (トナー) 8g を 0.2% トリトン水溶液 (ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル水溶液) 160g に分散させ、この溶液を氷冷しつつ撹拌して、180W、

20KHz の条件で 5 分間超音波処理 (超音波ホモジナイザ “US300-T”：日本精機製作所製の超音波装置を使用)を行った。次に、処理後の溶液を遠心分離 (H900：KOKUSAN 社製の遠心機を用い、2000rpm×3min の条件で行う)して上澄みを捨て、残存物に精製水 150g を加えることにより、試料の洗浄を行った。この作業を 2 回繰り返した後、試料を真空乾燥して、試料中の Si 量を蛍光 X 線分析 (RIX3000：理学社製の自動蛍光 X 線分析装置)により定量し、トナーに付着しているシリカ微粒子量を算出した。そして、次式：

$$(W_1/W_0) \times 100 (\%)$$

(但し、 W_1 ：超音波処理を行った後にトナーに付着しているシリカ微粒子量、 W_0 ：超音波処理を行う前のトナーに付着しているシリカ微粒子量)によって、シリカ付着力を求めた。

【0052】

【表 2】

	シリカ微粒子		シリカ微粒子の混合条件				付 力 (%)
			第1工程		第2工程		
	種類	粒径 (nm)	混合割合 (重量%)	混合条件 (rpm×分)	付着割合 (重量%)	混合条件 (rpm×分)	
トナ-1	REA200	12	2	2000×5	0.4	1000×5	55
トナ-2	REA200	12	0.4	1500×5	—	—	65
トナ-3	REA200	12	0.4	1000×8	—	—	45
トナ-4	RA200HS	12	2	2000×5	0.4	1000×5	50
トナ-5	REA200	12	2	2000×5	0.5	1000×5	49
トナ-6	HVK-2150	20	2	2000×5	0.4	1000×5	40
トナ-7	REA200	12	0.4	700×2	—	—	25
トナ-8	RA200HS	12	0.5	2000×10	—	—	81
トナ-9	RA200HS	12	2	2000×5	0.35	1000×5	55
トナ-10	RA200HS	12	2	2000×5	0.6	1000×5	44

【0053】3. 磁性キャリアの製造

表3に示す、ポリエステル樹脂（タフトンTTR-2：花王(株)社製）、磁性体（EPT-1000：戸田工業社製）荷電制御剤（“ボントロン”S-34：オリエン化学社製）、ワックス（“LUVAX-1151：日本製鋼社製）を表記した割合で混合し、2軸押出機（PCM-30：池貝社製）を用いて熔融混練し、冷却した後、粗粉碎機（UG-210KGS：朋来鉄工所製）により2mmφパスに粗粉碎し、さらに中粉碎機（“ファインミル”FM-300N：日本ニューマチック工業社製）により中粉碎し、これを微粉分級機（“セパレータ”DS-5UR：日本ニューマチック工業社製）により分級して、表3に示す体積平均粒径のキャリア粒子を得た。

【0054】キャリア粒子の体積平均粒径は、以下のようにして測定した。まず、試料約10～15mgを所定の界面活性剤水溶液約10mLに添加して液中に分散させ、この溶液を粒度分布測定装置（マイクロトラックHRA 9320-X100型：日機装(株)社製）に導入して測定を行った。キャリア1は、上記キャリア粒子をそのまま磁性キャリアとして用いた。また、キャリア2は、トナーの場合と同様にして、上記キャリア粒子に対して個数平均粒径12nmの疎水性シリカ微粒子（REA-200：日本アエロジル社製）を表3に示す割合で混合し、磁性キャリアを製造した。

【0055】

【表3】

粒子成分 (重量%)	キャリア1		キャリア2	
	ポリエステル樹脂	24	24	
	磁性体	74	74	
	荷電制御剤	1	1	
疎水性シリカ微粒子 (重量%)	ワックス	1	1	
		—	0.1	
キャリア粒子の体積平均粒径 (μm)		55	50	

【0056】4. シリカ増加指標の測定

上記したトナーと磁性キャリアを表4に示す組合せにより配合比1：9（重量換算）で配合し、電子写真用現像剤を調整した。この現像剤を用い、図1に示すLEDプリンタ（GP-1150HE：東レ社製）により、適宜トナーを補給しつつ連続印刷を行い、トナーの使用量が20kgになった時点で印刷を終了した。そして、次式：

$$(R_1/R_0/Ct) \times 100 (\%)$$

（但し、 R_1 ：前記トナーと磁性キャリアを含んでなる現像剤を用いて、前記トナーを Ct （kg）消費して連続印刷を行った後の現像剤中のシリカ微粒子量、 R_0 ：連続印刷を行う前の現像剤中のシリカ微粒子量、 Ct ：連続印刷により消費されたトナーの重量（kg））によって、シリカ増加指標を求めた。その値を表4に示す。なお、現像剤中の Si 量は、シリカ付着量の測定に用いたのと同様な方法で蛍光X線分析により定量した。

【0057】5. 画像品質の評価

上記したシリカ増加指標の測定と同様の印字条件で連続印刷を行ったときに、印字濃度が1.00未満になるまでの印刷枚数を数え、画像品質を評価した。印字濃度は、反射濃度計（RD-918：マクベス社製）を用い、1cm角の黒ベタ部の光学濃度を測定して判定した。評価結果を表4に示す。

【0058】

【表4】

	トナー		キャリアの種類	シリカ増加指標	印字濃度が低下するまでの印刷枚数
	種類	シリカ付着力 (%)			
実施例 1	トナ-1	55	キャリア1	7.7	40 万枚後も無
実施例 2	トナ-1	55	キャリア2	6.6	40 万枚後も無
実施例 3	トナ-2	65	キャリア2	3.0	40 万枚後も無
実施例 4	トナ-3	45	キャリア2	8.0	40 万枚後も無
実施例 5	トナ-4	50	キャリア1	6.4	40 万枚後も無
実施例 6	トナ-5	49	キャリア1	6.0	40 万枚後も無
実施例 7	トナ-6	40	キャリア1	7.6	40 万枚後も無
比較例 1	トナ-7	25	キャリア1	11.0	20 万枚
比較例 2	トナ-8	81	キャリア1	0.8	20 万枚
比較例 3	トナ-9	55	キャリア2	0.9	30 万枚
比較例 4	トナ-10	44	キャリア1	10.8	25 万枚

【0059】表4から次のことが明らかである。

(1)所定のシリカ付着力とシリカ増加指標を有する本発明の電子写真用トナーを用いて印刷を行った場合、40万枚の連続印刷後においても、印字濃度が低下せず、連続印刷後も画像品質を良好に保つことができた。

(2)シリカ付着力が本発明のトナーに比べて低く、シリカ増加指標が高い比較例1、及びシリカ付着力が本発明のトナーに比べて高く、シリカ増加指標が低い比較例2の場合、20万枚印刷後に印字濃度が低下した。

(3)シリカ増加指標が本発明のトナーに比べて低い比較例3の場合は、15万枚印刷後に印字濃度が低下した。

【0060】このようなことから、シリカ増加指標を1.5以上とすることが必要である。

(4)シリカ増加指標が本発明のトナーに比べて高い比較例4の場合は、25万枚印刷後に印字濃度が低下した。このようなことから、シリカ増加指標を10以下とする30ことが必要である。

【0061】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の電子写真用トナーを用いて画像形成を行った場合、従来のトナーを用いた場合に比べて、トナーの流動性を適切な値に保ちつつ、印刷に伴ってトナーからシリカが脱離して現像装置に蓄積することを防止できる。

【0062】その結果、トナーから脱離したシリカにより、現像剤に含まれるトナーの帯電量や現像剤の流動性が印刷枚数の増加に伴って著しく変動することが回避され、例えば40万枚を超える連続印刷を行った後においても、適切な印刷条件を保持して印字濃度の低下を抑制することができる。

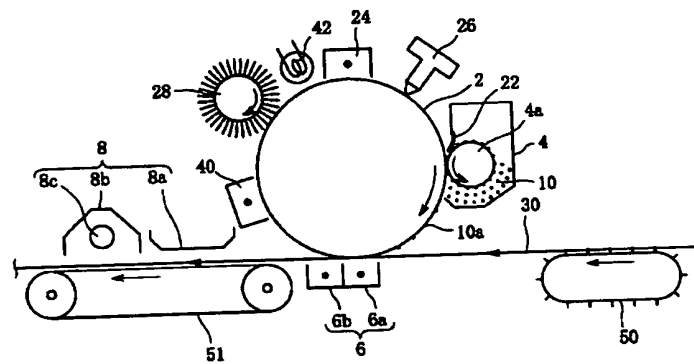
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る画像形成装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

2	感光ドラム
4	現像装置
4 a	現像ロール
6	転写手段
6 a	転写帯電器
6 b	分離帯電器
8	定着手段
8 a	遮光板
8 b	反射板
8 c	フラッシュランプ
10	電子写真用現像剤
10 a	トナー
30	記録媒体

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 長瀬 公一
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 20
 式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB10 BA03 CB13 EA07
 EA10 FA01
 2H077 AD06 AD13 AD16 EA03